

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07287843 A**

(43) Date of publication of application: **31 . 10 . 95**

(51) Int. Cl

G11B 5/842

(21) Application number: **06104401**

(22) Date of filing: **20 . 04 . 94**

(71) Applicant: **FUJI PHOTO FILM CO LTD**

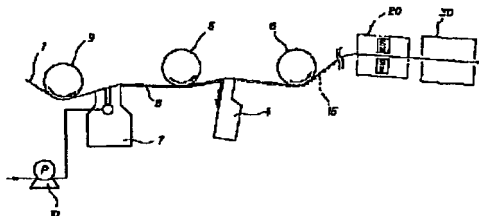
(72) Inventor:
**TAKAHASHI SHINSUKE
KOMATSU KAZUNORI
SHIBATA TOKUO**

**(54) PRODUCTION OF MAGNETIC RECORDING
MEDIUM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide an extremely easy production method of a magnetic recording medium by which a magnetic recording medium having good and high qualities suitable for high density recording can be stably produced.

CONSTITUTION: A coating liquid 8 having at least dispersion of a planer magnetic material is applied on a supporting body which continuously travels. Then the coating liquid is scraped off with a doctor blade 4 to form a magnetic layer 15. In this process, the coating liquid 8 in a wet state is applied to the thickness ≤ 10 times as the average diameter of the magnetic material. The dry film thickness of the magnetic layer is specified to $\leq 0.4\mu\text{m}$.



COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-287843

(43)公開日 平成7年(1995)10月31日

(51)Int.Cl.⁹

G 1 1 B 5/842

識別記号

庁内整理番号

Z 7303-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平6-104401

(22)出願日 平成6年(1994)4月20日

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 高橋 伸輔

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 小松 和則

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

(72)発明者 柴田 徳夫

神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

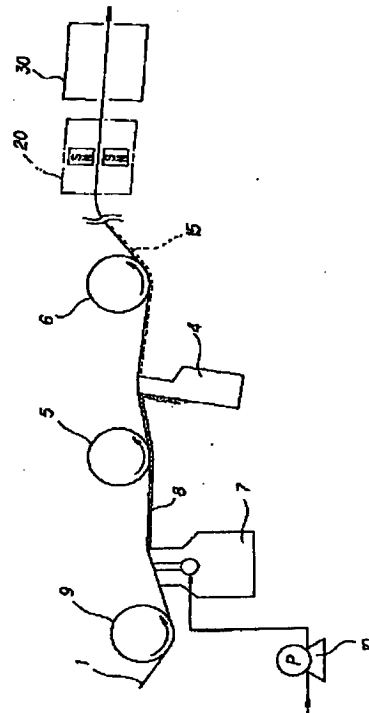
(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体の製造方法

(57)【要約】

【目的】 高密度記録に適した、良好な高品質の磁気記録媒体を安定して生産できる極めて平易な磁気記録媒体の製造方法を提供する。

【構成】 連続的に走行する支持体上に少なくとも板状磁性体を分散させた塗布液8を塗布した後にドクターブレード4により掻き落として磁性層15を形成するときに、前記塗布液8を湿潤状態で前記磁性体の平均直径の10倍以下の厚みで塗布し、さらに前記磁性層の乾燥膜厚を0.4 μ m以下とする磁気記録媒体の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 連続的に走行する支持体上に少なくとも板状磁性体を分散させた塗布液を塗布した後にドクターブレードにより掻き落として磁性層を形成するときに、前記塗布液を湿潤状態で前記磁性体の平均直径の 10 倍以下の厚みで塗布し、さらに前記磁性層の乾燥膜厚を $0.4\mu\text{m}$ 以下とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 2】 前記塗布液における固形成分と塗布液全体との重量比率を 1 対 3～1 対 10 の範囲とする請求項 1 の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 3】 前記板状磁性体の粒子直径を $0.03\mu\text{m}$ ～ $0.2\mu\text{m}$ の範囲とする請求項 1 の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 4】 前記塗布液を前記ドクターブレードにより掻き落とした後に、前記磁性層に対して、該層の厚み方向に沿った磁界をかけて配向することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか記載の磁気記録媒体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、磁気記録媒体の製造方法に関し、さらに詳しくは、長波長から短波長の広い波長領域にわたって再生出力が高く、磁性層内の磁性粒子の磁化容易軸が支持体の面に対して任意の角度の垂直成分を有する高密度な記録が可能な磁気記録媒体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、例えば磁気テープ、フロッピーディスク等の磁気記録媒体は、一般に走行する帯状の可撓性支持体上に有機溶剤で溶解された樹脂中に磁性微粒子を分散させてなる塗布液を塗布し、引き続きその塗布層を配向処理、乾燥固化および表面処理した後、裁断あるいは打ち抜いて製造されている。磁気テープ、フロッピーディスクに対し、限られた記録面積内に大容量の情報を記録するいわゆる高密度化への要求がますます強まってきており、このために磁気ヘッドから発生する磁束を微小な面積に集中させなければならず、磁気ヘッドの小型化が進められている。この磁気ヘッドの小型化による発生磁束の減少に伴ない、磁化の方向を反転させることができる磁性層の体積も減少するため、記録の高密度化に対して磁性層の薄層化が要求されている。

【0003】又、記録の高密度化を図るべく磁性層の薄層化する提案（例えば、特開平 4-119520 号公報など）はこれまで種々行われている。また、磁気記録、再生には Co 含有磁性酸化鉄、 CrO_2 などの針状結晶からなる強磁性体をバインダー中に分散させた磁性塗液を非磁性支持体に塗布した磁気記録媒体が広く用いられてきた。上述のごとく近年においては、記録密度の向上が強く要望されており、従来の Co 含有磁性酸化鉄においても、より微粒子化されてきている。しかしながら、

短波長の高周波領域での再生出力を上げるには、まだ不十分である。そこで、特に最近、板状の六方晶フェライト系の強磁性体が開発されているが、この磁性体を用いた磁気記録媒体は短波長の高周波側の出力が高いことが知られている。また、特公平 5-20808 号公報には、バリウムフェライト系の磁性体と $\text{r-Fe}_2\text{O}_3$ 系磁性粉とを用いて、強磁性合金粉末を含む第 1 の磁性層の上にきわめて薄層の六方晶フェライト系の磁性体を含む第 2 の磁性層を設けるという構成、これらの磁性材料の組合せの時に低周波側から高周波側まで顕著に高い再生出力が得られることが開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、高密度の記録に適した従来における垂直配向媒体を得る方法としては、ほとんどの場合において、磁性層を単に薄く塗布する技術的方向性（特開平 4-119520 号公報など）をもった内容であったり、或いは特公平 5-20808 号公報の如く異なった性質の磁性層を多層にしたりして比較的複雑な塗布方法を用いたものであった。また、従来においては、磁性体粒子はできるだけ密に充填され、同一の方向を向いていることが好ましいことはごく一般にいわれていることから、その充填密度をあげたり、配向を工夫したりする方法も多数提案されている。しかし、この配向等においては、できるだけ好ましい状態にすべく各種の配向操作が施されるのだが、完璧では有り得えず、より品質を高める方向性が模索されている。

【0005】すなわち、従来においては単に薄く塗布するとか、複雑な塗布方法を用いたり、配向磁場のかけ方を工夫した配向方法を採用したものであって、複雑な方法が採用されているのが現状であり、又、どのような点を目安にすれば高品質な磁性層が安定的に製造できるのかを極めて簡単な目安で規定できる磁気記録媒体の製造方法は提案されていなかった。本発明は前述の問題に鑑みて提案されたものであり、高密度記録に適した、良好な高品質の磁気記録媒体を安定して生産できる極めて平易な磁気記録媒体の製造方法を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、連続的に走行する支持体上に少なくとも板状磁性体を分散させた塗布液を塗布した後にドクターブレードにより掻き落として磁性層を形成するときに、前記塗布液を湿潤状態で前記磁性体の平均直径の 10 倍以下の厚みで塗布し、さらに前記磁性層の乾燥膜厚を $0.4\mu\text{m}$ 以下とする磁気記録媒体の製造方法により達成することができる。また、上記方法に加えて、前記塗布液における固形成分と塗布液全体との重量比率を 1 対 3～1 対 10 の範囲としたり、また、前記板状磁性体の粒子直径を $0.03\mu\text{m}$ ～ $0.2\mu\text{m}$ の範囲としたり、更に、前記塗布液を前記ドクターブレードにより掻き落とした後に、前記

磁性層に対して、該層の厚み方向に沿った磁界をかけて配向する磁気記録媒体の製造方法によっても上記目的を達成することができるものである。

【0007】

【実施態様】以下、添付図面に従って本発明の実施態様を詳細に説明する。図1は本発明の塗布装置の一例を示す側面図であり、図2は図1に示したドクターブレードの部分の拡大図である。図1に示すように、支持ローラ5と9との間において加圧型エクストルージョン塗布ヘッド7により塗布液8が支持体1（以下、ウェブという）上に比較的薄層に塗布される。前記塗布液8が塗布されたウェブ1は、その後ウェブ搬送装置により支持ローラ5、6を迂回させられる。又、前記支持ローラ5と前記支持ローラ6の間にドクターブレード4が設けられている。前記ドクターブレード4はほぼウェブ1の巾方向に沿ってウェブの進行方向と直角に配置されている。前記ドクターブレード4を前記ウェブ1に押しつけて

（実際には塗布液が間に介在するので非接触）、前記ウェブ1の表面から所望量の前記塗布液8の一部を掻き落として所定の薄層の塗膜15とする。前記塗布液8は送液ポンプ10等を備えた送液系にて適宜行われる。

【0008】前記塗膜15は、前記ドクターブレード4により掻き落として磁性層を形成するときに、該塗膜15を湿潤状態で図7に示すような板状磁性体70の平均直径Dの10倍以下の厚みで塗布される。さらに前記塗膜15は必要に応じて磁場配向部20にて適宜配向し、その後乾燥室30にて適宜搬送される。また、図示はしないが、乾燥後若しくは乾燥中においてカレンダー処理して所定長の原反ロールが製造される。そして、この乾燥した前記塗膜15は乾燥膜厚が $0.4\mu\text{m}$ 以下となるようにしている。このようにすることにより、前記塗膜15が湿潤状態で前記板状磁性体70の大きさ（平均直径D）に対して、10倍以下の厚みとなっていることにより、該板状磁性体70の凝集が起こり難くなるものと推測され、この結果、前記板状磁性体70は前記塗布液8の分散時の単一の結晶状態を保ち易い状態に保たれており、また、塗膜面にその平板面が沿うような配列状態になるものと推定される。

【0009】これは、前記塗布ヘッド7によって比較的薄く（湿潤状態で $2\sim 5\mu\text{m}$ 程度）塗布された後に、前記ドクターブレード4により更に薄くなるように掻き落とされるときにおいて、上記配列状態に寄与するある程度機械的な付勢が加えられるのかもしれない。この結果、前記板状磁性体70の配列状態を磁気特性上好ましい状態とすることができる。また、この方法においては、塗布工程等に特に複雑な操作を必要とすることなく、垂直方向の配向がなされた磁気記録媒体を安定して且つ生産性よく提供できる。なお、前記板状磁性体70においては、その厚みTと最大径Dとの比（D/T）を板状比とする。また、前記板状磁性体70はその結晶構造で大きさ

にばらつきが有るために平均粒径とすることによりその大きさを定義することができる。さらに、前記板状磁性体70は前記塗布液8を造るときに、ボールミル等の装置により所定の時間攪拌分散されるが、該板状磁性体70はこの分散工程によって欠けたりすることは殆どない。したがって、その平均粒径は磁性層を形成しているときと、素材のときとの差はなく、素材時の平均粒径で容易に測定することができる。

【0010】図2は本実施態様における前記ブレード4の先端部分の拡大断面略図であって、前記塗布液8の一部が掻き落とされる様子を示す。前記ブレード4における前記ウェブ1と対面する先端面11は、例えば $2\text{mm}\sim 30\text{mm}$ の曲率Rで湾曲した構成とすることができる。前記ウェブ1を前記先端面11の入射角（前縁における接線Xとの角度）である上流側ベースラップ角 θ_{in} を例えば $-2^\circ\sim 10^\circ$ （図中上側をプラスのラップとする）の範囲でラップした状態で進入させる。前記ブレード4を上記の曲率で湾曲させ且つ前記角度 θ_{in} を前記のように設定するとともに、前記ウェブ1のテンションを適宜設定し、更に離れ角である下側ベースラップ角 θ_{out} （後縁における接線Yとの角度であって図中下側にプラスとする）をも適度に設定することにより、前記ウェブ1と前記先端面11との間隙を極狭く抑えて該間隙を通過する塗布液量を微少にすることが可能である。又、一般には前記ブレード4の上流端の前記接線Xよりも甘い角度（プラスの角度）で前記ウェブ1を入射させることでウェブの削れに対する対策をする。

【0011】又、前記ウェブ1を前記先端面11の接線方向に概ね沿った方向にラップさせて進入させることにより、前記塗布液8内の異物がトラップせず前記先端面11上に入り込み通過し易い構造となっている。尚、塗布膜厚の調整は、例えばドクターブレードのR形状、前記ウェブ1のラップ角である入射角（ $\theta_{in}=-5^\circ\sim 20^\circ$ ）、離れ角（ $\theta_{out}=-5^\circ\sim 10^\circ$ ）、前記ウェブ1の搬送速度（ $20\text{m/分}\sim 200\text{m/分}$ ）、張力（ $5\text{kgf/m}\sim 30\text{kgf/m}$ ）、塗布液の物性（特にロトビスコ粘度計 $\nu=46500\text{sec}^{-1}$ における粘性が $3\text{cp}\sim 25\text{cp}$ ）によって調整することができる。これらの数値範囲は適宜変更可能することができ、特に θ_{in} 及び θ_{out} はドクターブレードのR形状に大きく左右されるものである。

【0012】また、前記先端面11が湾曲した形状の前記ドクターブレード4により前記塗布液8を掻き取ると、前述の如くほぼ均一な厚みの薄層の塗膜が残存するだけでなく、前記ブレード4に対向して前記ウェブ1のサポート（バックアップロール）がないため該ウェブ上の異物のブレード先端通過性がバックアップロール付ドクターブレードより良好でスジ発生やウェブ切断のトラブルを極端に少なくすることができる。これは下記のような理由によるもので、この理由を基に上述の膜厚制御

条件を設定することにより良好な成膜が達成される。なお、上流側ベースラップ角 θ_{in} （先端面11のブレード上流端接線を 0° 、口開き側をプラスとする）の増加に伴ない、塗布量が増加するが、このラップ角を大から小にしていくとき $\theta_{in}=0^\circ$ 近傍はブレード上流端（上流エッジ）の影響により塗布量が急激に変化しやすい。

【0013】また、下流側ベースラップ角 θ_{out} （先端面11のブレード下流端接線を 0° 、口開き側をプラスとする）の増加に伴ない塗布量が減少する。このラップ角による塗布量の調整は前記ブレード4の厚み t が薄いほど容易である。この厚み t は例えば $0.3\text{mm}\sim 10\text{mm}$ 程度とすることができるが、ドクターブレードのR形状（寸法）によってはこの範囲外の場合もある。さらに、前記ドクターブレード4の曲率Rの大きさに関しては、ほぼ曲率Rの大きさに比例して塗布量が増加する。これはウェブの曲げ剛性が無視できる場合、ブレード先端の液圧が曲率Rに反比例するためと考えられる。又、ドクターブレードのR形状によっては塗布不可能な厚みも考えられる（例えば、曲率半径Rが 5mm のドクターブレードにおいては 10mm 程度の塗布厚みはほとんど塗布できない）。また、前記ウェブ1のテンションに関しては、テンションの増加に伴ない塗布量が減少する。これはブレードの曲率Rの大きさ同様テンション増加に伴うブレード先端の液圧増加による。

【0014】前記ブレード4はWC-TACの如き超硬合金またはファインセラミックス、アルミナA-150、ジルコニア等の硬質体か、少なくとも表面部分をこれらの材料で被覆した部材より構成されており、その表面は R_{max} で $0.5\mu\text{m}$ 以下のあらさ、すなわち、高度の平滑性を有しているものである。上記実施態様においては、塗布装置として、加圧型エクストージョン塗布ヘッドを用いたが、本発明においては、これに限定されるものではなく、その他種々の塗布装置を用いることができる。

塗布液について

(A液)

Co置換BaFe

(重量部)

300部

平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 、板状比3.3

平均厚さ $0.03\mu\text{m}$ 、抗磁力6600e

塩化ビニル・酢酸ビニル・無水マレイン酸

共重合体 重合度450

45部

ステアリン酸アミル

10部

レシチン

3部

酸化クロム

5部

メチルエチルケトン (MEK)

X部

シクロヘキサノン (アノン)

X部

【0020】(B液)

Co置換BaFe

300部

平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ 、板状比5.5

*【0015】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の方法は、連続的に走行する支持体上に少なくとも板状磁性体を分散させた塗布液を塗布した後にドクターブレードにより掻き落として磁性層を形成するときに、前記塗布液を湿潤状態で前記磁性体の平均直径の10倍以下の厚みで塗布し、さらに前記磁性層の乾燥膜厚を $0.4\mu\text{m}$ 以下とするという極めて簡単な方法によって、板状磁性体の配列状態を磁気特性上好ましい状態とすることができ、よって均一な垂直配向がなされた磁気記録媒体を安定して且つ生産性よく提供することができた。

【0016】

【実施例】試験方法としては、二つの方法を用いて行った。その第一試験方法は、

1. 塗布液 : 表1に示すものを用いた。

2. 塗布装置 : 図1に示した加圧型エクストルージョンヘッドにより塗布した後、先端部がR形状のブレードにより掻き落として、所望の塗布液の残存量を得た。なお、塗布残存量の調整は支持体のテンションと支持体のラップ角度によって行った。

3. 配向磁石 : N-S対向磁石による配向とした。磁石中心部の磁界を測定したところ5500ガウスを示した。

4. 乾燥 : 乾燥室内の温度と風量を一定にして乾燥を行った。

【0017】第二試験方法としては、塗布条件は上記第一試験方法に準じ、特に垂直配向を行わず、塗布膜厚、液組成（表1）を変えてサンプルを採取した。

【0018】（サンプルの特性の測定方法）VSM (Vibrating Sample Magnetometer: 振動試料型磁力計、東英工業株式会社製) によって膜面に対して平行・垂直の2方向に H_c を測定し、両者の比によって垂直方向の配向度合を抗磁力比として評価した。なお、図3から図6に示したグラフの縦軸にこの抗磁力比を用いた。

*【0019】

平均厚さ $0.04\mu\text{m}$ 、抗磁力7000e

これ以外については全て前記A液と同処方とした。

(C液)

Co置換BaFe

300部

平均粒径 $0.03\mu\text{m}$ 、板状比6.0平均厚さ $0.005\mu\text{m}$ 、抗磁力580 Oe

これ以外については全て前記A液と同処方とした。

【0021】以上のA、B、C液をそれぞれMEK：アノン＝1：1の希釈溶剤（上記ように共にX重量部）によって所望濃度まで希釈し、塗布液として用いた。各サンプルの塗布液の液表示記号とその濃度（Co置換BaFeと塗布液全体との重量比）は表1のとおりである。因みに、塗布液A-0の場合はメチルエチルケトン並びにシクロヘキサノンが共に300重量部である。

【0022】

【表1】

液表示記号	濃 度
A-0	1/3.21
A-1	1/4.5
A-2	1/5.9
A-3	1/7.9
B-1	1/5.9
B-2	1/9.5
C-1	1/3.21

【0023】塗布装置については、更に詳細には、ドクターブレードのR形状を半径2mm、刃先厚み t は 0.8mm とし、又、支持体の入射角は $\theta_{\text{in}}=5^\circ$ 、離れ角は $\theta_{\text{out}}=0^\circ$ 、支持体の搬送速度は $50\sim200\text{m/min}$ 、張力は 20kgf/m とした。

【0024】実施例の結果は図3から図6に示す。

（実施例-1）塗布液は表1に示す液表示記号がA-0のものを使用した。そして、速度を変えて配向状態を観察したデータを図3に示す。速度条件によって配向の程度が変わり、厚み～速度の最適値があるのがわかるが、膜厚が $0.4\mu\text{m}$ を切った辺りから塗布速度によらず、配向性が向上する様子がわかる。同様に、図4に示すように、今度は配向磁石を用いずに塗布した結果を示す。配向磁石を用いていないにも関わらず、やはり $0.4\mu\text{m}$ 以下の厚みにおいて垂直方向に配向されることが見てとれる。

【0025】（実施例-2）本実施例においては液を変え、配向を行わずに塗布を行なった結果を以下に示す。図3及び図4において、膜厚と垂直配向性は 0.4

μm 付近を境に向上するものの、一定の液を用いた実施例-1に比較して、関連が薄くなったように見てとれる。しかし、膜厚を乾燥時の膜厚でなく、湿潤時の膜厚として整理したところ、磁性体の種類に因ってある法則が明らかになった。（図5及び図6）

すなわち、実施例-2の結果は磁性体粒子の直径の10倍以内の湿潤膜厚（液膜厚）において塗布すると、驚くべきことに磁場配向しなくても配向性が向上する法則があることを示すものであった。以上のことから、本発明は塗布液における固形成分と塗布液全量との重量比を1対3～1対10の範囲にすることで良好な結果を得た。板状磁性体の粒子直径が $0.03\sim2.0\mu\text{m}$ の範囲において特に良い結果を得ることができた。また、塗布液を前記ドクターブレードにより掻き落とした後に、磁性層に対して、該層の厚み方向に沿った磁界をかけて配向した場合には、さらに良い結果を得ることができたことが判る。

【0026】

【図面の簡単な説明】

20 【図1】本発明の磁気記録媒体の製造方法を実施した塗布装置の概略図である。

【図2】図1に示した装置におけるブレード部分の拡大図である。

【図3】塗布速度を変えた時の配向状態をみるグラフであって、磁場配向したときのHc率と乾燥磁性層厚みの関係を示すグラフである。

【図4】塗布速度を変えた時の配向状態をみるグラフであって、磁場配向しなかったときのHc率と乾燥磁性層厚みの関係を示すグラフである。

30 【図5】塗布速度を変えた時の配向状態をみるグラフであって、磁場配向しなかったときのHc率と乾燥磁性層厚みの関係を示すグラフである。

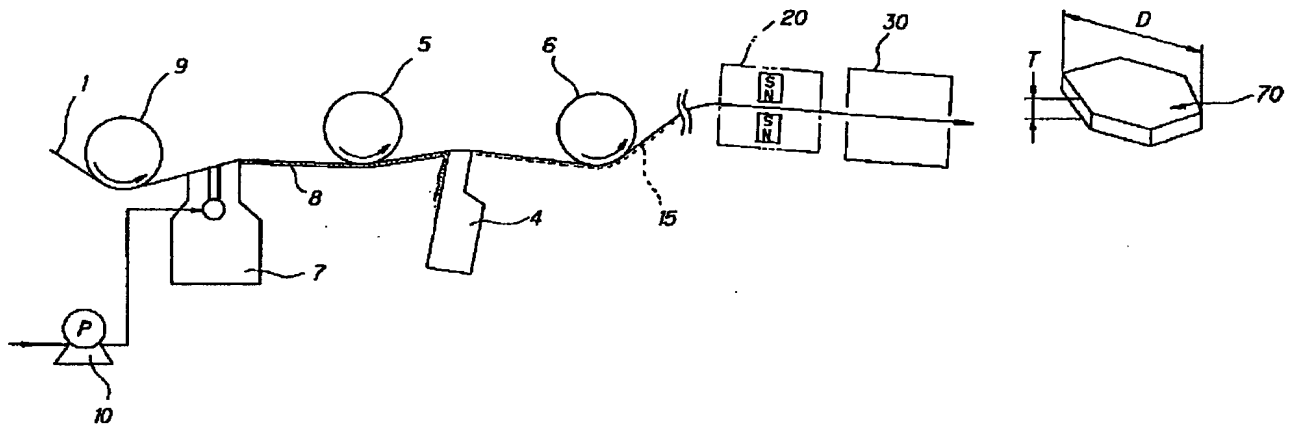
【図6】塗布速度を変えた時の配向状態をみるグラフであって、磁場配向しなかったときのHc率と未乾燥状態における磁性層厚みの関係を示すグラフである。

【図7】板状磁性体の斜視図である。

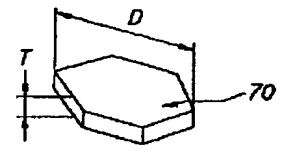
【符号の説明】

- 1 支持体（ウェブ）
- 4 ドクターブレード
- 5、6、9 支持ローラ
- 10 送液ポンプ
- 11 先端面
- 20 磁場配向部
- 30 乾燥室

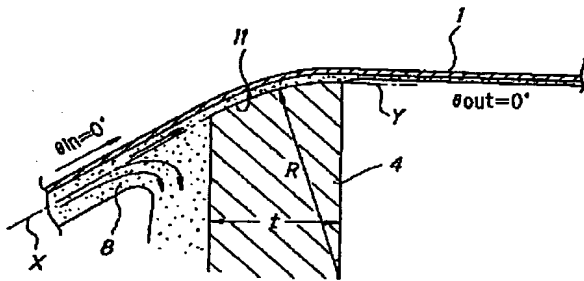
【図 1】



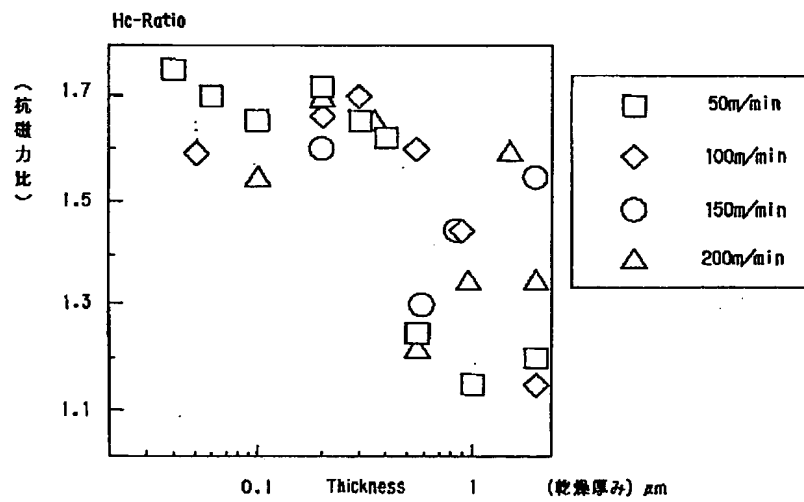
【図 7】



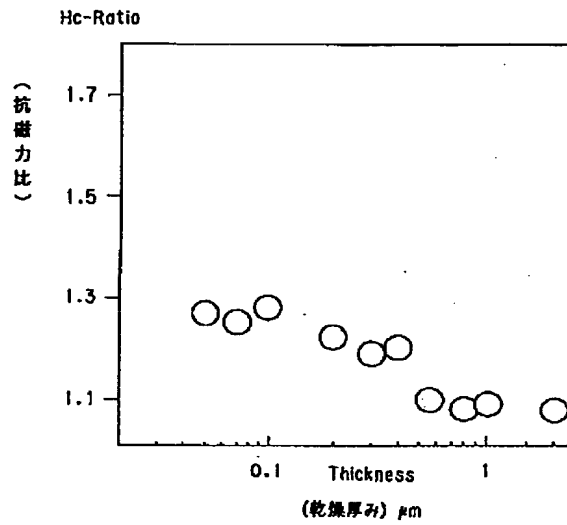
【図 2】



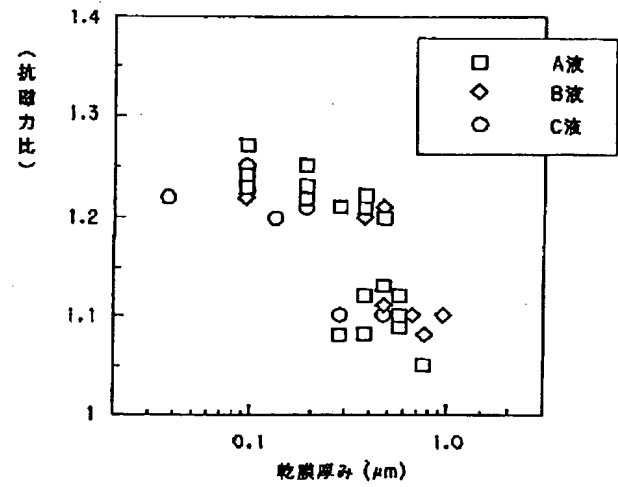
【図 3】



【図4】



【図5】



【図6】

